

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-302821

(43)Date of publication of application : 31.10.2001

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
D01F 6/74
// C08L 79:08

(21)Application number : 2000-119489

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 20.04.2000

(72)Inventor : NISHIO REI
NAKAMURA TSUTOMU
SADANOBU JIROU

(54) METHOD FOR PRODUCING POLYIMIDE PRECURSOR AND POLYIMIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a polyimide precursor protected from molecular chain hydrolysis causing deterioration of its physical properties, and to provide a method for producing a polyimide from the precursor.

SOLUTION: This polyimide precursor has high molding workability and is obtained by introducing a polyamic acid solution into a solution containing dicyclohexyl carbodiimide(DCC) as a dehydration-condensing agent; wherein the polyamic acid solution is provided by reacting a diamine with an acid dianhydride. Polyimide fiber and film are obtained by heating the precursor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP2001302821

Publication Title:

METHOD FOR PRODUCING POLYIMIDE PRECURSOR AND POLYIMIDE

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a polyimide precursor protected from molecular chain hydrolysis causing deterioration of its physical properties, and to provide a method for producing a polyimide from the precursor.

SOLUTION: This polyimide precursor has high molding workability and is obtained by introducing a polyamic acid solution into a solution containing dicyclohexyl carbodiimide(DCC) as a dehydration-condensing agent; wherein the polyamic acid solution is provided by reacting a diamine with an acid dianhydride. Polyimide fiber and film are obtained by heating the precursor.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Stroke of Color, Inc.

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-302821
(P2001-302821A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001.10.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
C 0 8 J 5/18	CFG	C 0 8 J 5/18	CFG 4 F 0 7 1
D 0 1 F 6/74		D 0 1 F 6/74	A 4 L 0 3 6
// C 0 8 L 79:08		C 0 8 L 79:08	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-119489 (P2000-119489)

(22) 出願日 平成12年4月20日 (2000.4.20)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 西尾 玲

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(73) 発明者 中村 勲

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(74) 代理人 10007/263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミド前駆体およびポリイミドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 物性低下の原因となる分子鎖加水分解を防いだポリイミド前駆体の製造方法およびポリイミドの製造法を提供する。

【解決手段】 ジアミンと酸二無水物との反応からなるポリアミド酸溶液を、脱水縮合剤であるジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) を含有する溶剤中に導入することで成型加工性の高いポリイミド前駆体を得る。さらに加熱することでポリイミド繊維やフィルムを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド酸の溶液を、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)を含有する溶剤中に導入することを特徴とするポリイミド前駆体繊維またはポリイミド前駆体フィルムの製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載のポリイミド前駆体を加熱しイミド化することを特徴とするポリイミド繊維またはポリイミド前駆体フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は成型加工性に優れたポリイミド前駆体の、物性低下を防いだ製造方法に関するものであり、さらにこの前駆体を加熱することにより得られるポリイミド繊維およびフィルムの製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリイミドはその高い耐熱性や機械物性から幅広く開発が成されている。とりわけ全芳香族ポリイミドはその剛直構造から特に高い耐熱性や機械物性を発揮することが期待される。

【0003】しかしながらその成形加工は、特に全芳香族ポリイミドの場合不融不溶であり、ポリイミドの状態での成形加工が困難である。そこで前駆体の状態での成形がなされている。主にはアミン成分と酸無水物との反応からなるポリアミド酸の状態での配向操作が成されている。

【0004】しかしながらポリアミド酸は極めて加水分解を受けやすく、例えばとくにその対称性の高い完全剛直系ポリイミドの出発物質であるパラフェニレンジアミンとピロメリット酸とからなるようなポリアミド酸は加水分解を受けやすく、得られたポリイミドの強度は低く実用に耐えうるフィルムは得られていない。

【0005】繊維学会誌vol. 40, No. 12 (1984) 480-487では、ポリアミド酸を直接熱環化した際の重合度の低下について述べられているが、結果実用に耐えうるようなポリイミドは得られていない。

【0006】ポリアミド酸以外ではイミドの構造異性体であるポリイソイミドをポリイミド前駆体として利用した例がある。これらの技術について順を追って説明する。

【0007】ポリイソイミドフィルムの調製方法としてポリアミド酸溶液を製膜した後に乾燥し、得られたこの乾燥フィルムを縮合剤溶液中に導入する方法が挙げられる。

【0008】例えば次のものが知られている。

(1) USP. 3179634では、ポリアミド酸溶液を製膜・乾燥し乾燥ポリアミド酸フィルムを得た後、無水酢酸・ピリジン溶液に浸漬することでポリイソイミドフィルムを得たのち、高温処理することによりポリイミドフィルムを得ている。

【0009】(2) USP. 3413267では、ポリアミド酸溶液を製膜後乾燥した後、無水トリフルオロ酢酸中に浸漬することでポリイソイミドフィルムを得たのち、高温処理することによりポリイミドフィルムを得ている。

【0010】(3) Macromolecules, 1992, 25, 4559-4568では、ポリアミド酸溶液を製膜後乾燥した後、縮合剤として無水トリフルオロ酢酸、発生する酸のトラップとしてピリジンを用いて浸漬し、ポリイソイミドフィルムを得たのち、高温処理することによりポリイミドフィルムを得ている。

【0011】しかしながら(1)、(2)、(3)の工法における、ポリアミドフィルムの乾燥という工程により前述の加水分解を受ける恐れがある。

【0012】実際(1)において得られたフィルムの物性は熱により直接イミド化したフィルムの機械物性と違いはなく、韌性に乏しいものであった。そこでポリアミド酸溶液中に直接縮合剤を添加しイソイミド化した後に、製膜・乾燥することによるポリイソイミドの製造法が示されている。

【0013】すなわち、

(4) USP. 3, 179632では、ポリアミド酸溶液に無水ベンゾイック酸を加えイソイミド溶液を得た後製膜しポリイソイミドフィルムを得たのち、高温処理することによりポリイミドフィルムを得ている。

【0014】しかしながらこれらの縮合剤では、反応後発生する副生成物が酸であり、ポリマー鎖の加水分解等による物性低下の要因を含んでいる。

【0015】そこで中性で反応後酸を発生しない縮合剤としてジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)を用いた例がある。

【0016】(5) 特公平3-502110では、ポリアミド酸溶液にDCCを添加しイソイミド溶液を調製した後に発生したジシクロヘキシルカルボジウレア(以下DCUと称する)を濾過、再沈殿した後乾燥し、粉末のポリイソイミドを得ている。さらにこれを再溶解したのちにイソイミド溶液をキャストし、ポリイソイミドフィルムを得たのち、高温処理することによりポリイミドフィルムを得ている。

【0017】(5)では(4)同様にポリアミド酸溶液中に直接縮合剤を添加している。この方法によりポリアミド酸の加水分解を防ぐことはできるが、イソイミド化と同時に発生するDCUを除去するために、再沈殿、濾過、乾燥、再溶解という工程が必要となるため、工程的に非常に煩雑となる。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】そこで本願発明は、剛直性の全芳香族ポリイミドに代表されるポリイミドを加水分解すること無く製造するための、ポリイミド前駆体およびポリイミドの製造法にかかるものである。

【0019】

【課題を解決するための手段】本願発明は次の通りである。

1. ポリアミド酸の溶液を、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)を含有する溶剤中に導入することを特徴とするポリイミド前駆体繊維またはポリイミド前駆体フィルムの製造方法。

【0020】2. 上記1に記載のポリイミド前駆体を加熱しイミド化することを特徴とするポリイミド繊維またはポリイミド前駆体フィルムの製造方法。

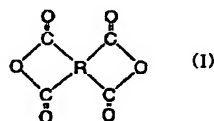
【0021】つまりジアミンと酸無水物とから得られるポリアミド酸溶液を脱水縮合剤であるDCCを含有する溶剤中にフィルムキャストもしくはノズルから紡糸した状態で直接導入することで膨潤状態でイソイミド化し、さらにこのポリイミド前駆体を加熱することによるポリイミド繊維やフィルムの製造方法である。

【0022】以下、ポリアミド酸溶液の調製、DCCによる固化・ポリイミド前駆体の製造、加熱によるイミド化について順を追って説明する。

【0023】(i) ポリアミド酸溶液の調製
ポリアミド酸の重合は、溶液中ジアミンと酸との反応から得られる。本願発明において使用される酸二無水物は、一般式(I)

【0024】

【化1】



【0025】(式中Rは少なくとも4価の有機基を表す)で示される構造を有するものである。

【0026】この具体例としては、ピロメリット酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジントラカルボン酸二無水物、2, 3, 4, 5-チオフェンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3', 3, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二

無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 6, 7-フェナンスレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナンスレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 9, 10-フェナンスレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-テトラクロロナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 6-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ピリジン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物等が挙げられるがこれに限るものではない。

【0027】本願発明のポリアミド酸の重合に使用されるジアミンは、一般式(II)

【0028】

【化2】



【0029】(式中R'は脂肪族もしくは芳香族の基)で示されるものである。

【0030】具体例として、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 4-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノアントラセン、2, 7-ジアミノアントラセン、1, 8-ジアミノアントラセン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノ(m-キシレン)、2, 5-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 5-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノトルエンベンジジン、3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'

ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 6-ビス(3-アミノフェノキシ)ピリジン、1, 4-ビス(3-アミノフェニルスルホニル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルスルホニル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェニルチオエーテル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルチオエーテル)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、ビス(4-アミノフェニル)アミンビス(4-アミノフェニル)-N-メチルアミンビス(4-アミノフェニル)-N-フェニルアミンビス(4-アミノフェニル)ホスフィンオキシド、1, 1-ビス(3-アミノフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)エタン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジブromo-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等が挙げられるがこれに限るものではない。

【0031】またポリアミド酸を重合する際の溶媒としては、ポリアミド酸を溶解し、DCCと反応しない溶媒であればよい。具体例としてはN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンヘキサメチルホスホルアミド、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、テトラメチルウレア、1, 3-ジピロビルイミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホン、エチレングリコール、などの非プロトン性極性溶媒、ピリジン、2-ピコリン、3-ピコリン、4-ピコリン、2, 3-ルチジン、2, 4-ルチジン、2, 5-ルチジン、2, 6-ルチジン、3, 4-ルチジン、3, 5-ルチジン、2, 6-ルチジン、などの複素芳香族化合物、クレゾール類などが挙げられる。

【0032】なおこれらの溶媒は四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンなどの有機ハロゲン化合物、ベンゼン、トルエン、ベンゾニトリル、キシレン、ソルベントナフサ、およびジオキサンのような他の溶媒と混合して使用することもできるがこれに限るものではない。

【0033】この発明におけるポリアミド酸を得るためには前記の有機溶媒中、ジアミンの使用量を、酸無水物のモル数に対する比として好ましくは0.90~1.10より好ましくは0.95~1.05として反応させポリアミド酸とすることが好ましい。

【0034】このポリマーにおいてポリマーの末端を封止するために、無水フタル酸およびその置換体、ヘキサヒドロ無水フタル酸およびその置換体、無水コハク酸およびその置換体、アミン成分としてはアニリンおよびその置換体が挙げられるがこれに限るものではない。

【0035】(ii) DCCによる固化・ポリイミド前駆体の製造

前述の方法で調製したポリアミド酸をフィルムとしてキャストもしくはノズルから紡糸し、フィルムまたは繊維の状態でDCCを含有する溶液（DCC溶液ともいう）に直接導入することによって、膨潤状態で一部もしくは完全にイソイミド化しポリイミド前駆体を製造すると共に発生するDCUを速やかに溶媒中に溶出させる。次にこのポリイミド前駆体製造について詳述する。

【0036】この時DCC溶液の溶媒としてはDCCを溶解し、DCCと反応せず、ポリイミド前駆体を溶解しない一般有機溶媒であればよい。このような溶媒としてはN-メチル-2-ピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒および芳香族・炭化水素・アルコール・ケトン・エステル・エーテル等の一般有機溶剤が挙げられるが、特にN-メチル-2-ピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミドといった極性の高い溶媒が好ましい。これは反応と同時に発生するウレアをポリイミド前駆体中から溶出するためである。

【0037】これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用しても良い。また得られるポリイソイミド成分は水分と反応しポリアミド酸に戻るため、溶液は脱水されていることが好ましい。

【0038】DCC溶液中のDCC濃度は反応が十分に進行する量であればよく特に規定するものではないが、より好ましくは1重量%以上である。

【0039】DCC溶液中にポリアミド酸溶液を導入する際は、10℃以上が好ましいが、より好ましくは20～80℃である。これにより反応性を高め、なおかつ発生するDCUの溶解性を向上することができる。またここで得られたポリイミド前駆体をさらにDCUを溶解する溶媒に浸漬し、洗浄することが好ましい。

【0040】またDCCの活性を高めるために、DCCと共に4-ジメチルアミノピリジン、4-ピロリジロピリジンといった試薬を用いても良い。

【0041】本願発明においてポリアミド酸溶液のDCC溶液への導入方法は、一般に知られている湿式ならびに乾湿式成形方法のいかなる方法を用いても良い。この製膜方法としてはダイ押し出しによる工法、アプリケーションを用いたキャスト、コーターを用いる方法などが例示されるがこれに限定されるものではない。また湿式紡糸、ドライジェット紡糸などの紡糸方法が例示されるがこれに限定されるものではない。またDCCの不活性化を防ぐためにもこれらの工程は低湿度雰囲気で行うことが好ましい。

【0042】(iii)加熱によるイミド化
前述の方法で製造したポリイミド前駆体を加熱によりイミド化する。この方法としてはいかなる方法を用いても良い。このイミド化方法としては熱風加熱、真空加熱、赤外線加熱、マイクロ波加熱の他、熱板、ホットロールを用いた接触による加熱などが例示できるがこれに限定

されるものではない。

【0043】これらの工法を用いて50～500℃の間で熱処理することでポリイミドを得る。この際段階的に温度をあげることで完全にイミド化を進行させることが好ましい。イミド化が十分でない、耐加水分解性の低いフィルとなるおそれがあるからである。

【0044】

【発明の効果】本願発明の方法を用いれば、ポリアミド酸の加水分解を防ぎなおかつ簡便な方法でポリイミド前駆体を製造することができ、さらにこれを熱イミド化することによるポリイミドが得られる。

【0045】

【実施例】以下、実施例により本願発明方法をさらに詳しく具体的に説明する。ただしこれらの実施例は本願発明の範囲を限定するものではない。なおポリアミド酸の対数粘度は、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）中ポリマー濃度0.5g/100mLで35℃で測定したものである。

【0046】[実施例1]

(ア)ポリアミド酸溶液の作成

温度計・攪拌装置および原料投入口を備えた反応容器に、窒素雰囲気下モレキュラーシーブスで脱水したN-メチル-2-ピロリドン910mLを入れ、さらにパラフェニルジアミン19.9gを加えて完全に溶解した後、氷浴下0℃まで冷却した。この冷却したジアミン溶液に無水ピロメリット酸40.1gを添加し反応せしめた。反応温度は氷浴下で25℃まで上昇し、氷浴下さらに一時間反応させた。さらに室温下2時間反応させたのちアニリン0.011gを添加しさらに30分反応させた。反応終了後窒素雰囲気下で濾過したのち脱泡し、ポリアミド酸溶液を得た。この溶液の対数粘度は4.12であり最終的なポリマー濃度は6重量%となった。

【0047】(イ)ポリイミド前駆体の製造

温度コントローラー、攪拌装置を備え付けた容器にDCC濃度15重量%のN-メチル-2-ピロリドン溶液を投入し、45℃に加熱し、DCC溶液よりなる浴（DCC浴）を準備した。また上記（ア）で作成したポリアミド酸溶液を、ガラス基板上に厚み1.0mmのドクターブレードを用いてキャストした。これを前述のDCC浴に導入し8分反応固化させたのちガラス基板上から剥離し、さらに12分計20分反応させ、これをさらに25℃のイソプロパノール中に浸漬し溶媒置換を行いフィルム状のポリイミド前駆体を得た。

【0048】(ウ)ポリイミドの製造

(イ)で製造したポリイミド前駆体を枠固定した後乾燥機で熱処理を行った。すなわち80℃で5分、200℃10分、250℃8分、350℃5分、380℃5分と段階的に温度を上げイミド転位させ、ポリイミドフィルムを得た。

【0049】[比較例1] 実施例1の（ア）と同様の方

法を用いてポリアミド酸溶液を作成し、このポリアミド酸溶液を、ガラス基板上に厚み1.0mmのドクターブレードを用いてキャストした。これを温度コントロールができる熱風乾燥機中乾燥空気を用いて、130℃50分、ついで140℃10分乾燥させた。キャスト物をガラス基板上から剥離した後二対の固定部材に枠止めし、

さらに140℃10分、180℃10分熱風乾燥機中で乾燥した。熱風乾燥機から高温乾燥機に移し、140℃から330℃まで昇温した後10分加熱しイミド転位を行った。しかしながら得られたポリイミドは非常に脆く、フィルムの形状を保持することができなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 定延 治朗
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

Fターム(参考) 4F071 AA60 AC12A AG12 BA02
BB13 BC01
4L035 BB03 BB04 CC01 EE01 FF01
MD01